

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-034376
(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

C08L 23/26
C08L 23/04
C08L 51/06
C08L101/06

(21)Application number : 10-349698

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 09.12.1998

(72)Inventor : SHIMIZU YUICHI
SUGIMOTO SATORU

(30)Priority

Priority number : 10133171 Priority date : 15.05.1998 Priority country : JP

(54) OLEFIN-BASED POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an olefin-based polymer composition excellent in crosslinking formation and crosslinking dissociation and having a excellent thermally reversible crosslinking property without bleeding.

SOLUTION: This olefin-based polymer composition consists of component (A) a modified olefin-based polymer modified by an unsaturated carboxylic anhydride and an unsaturated carboxylate, where the polymer has at least one carboxylic anhydride group in a molecule on an average and the ratio of (carboxylate group/carboxylic anhydride group) is 0.5-20 and component (B) a hydroxyl group-containing polymer having at least one hydroxyl group on an average. The ratio of (hydroxyl group in the ingredient B/carboxylic anhydride group in the ingredient A) is 0.1-5.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-34376

(P2000-34376A)

(43)公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 8 L 23/26

C 0 8 L 23/26

23/04

23/04

51/06

51/06

101/06

101/06

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-349698

(71)出願人 000005968

(22)出願日 平成10年12月9日(1998.12.9)

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(31)優先権主張番号 特願平10-133171

(72)発明者 清水 雄一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株

(32)優先日 平成10年5月15日(1998.5.15)

式会社四日市事業所内

(33)優先権主張国 日本(J P)

(72)発明者 杉本 覚

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株

式会社四日市事業所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 オレフィン系重合体組成物

(57)【要約】

【課題】 架橋形成性と架橋解離性が良好で、優れた熱可逆架橋性を有すると共に、ブリードアウトのないオレフィン系重合体組成物を提供する。

【解決手段】 下記の(A)及び(B)成分

(A) 不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルとによって変性された変性オレフィン系重合体であって、1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数が1個以上で、かつ、該変性オレフィン系重合体中のカルボン酸無水物基数に対するカルボン酸エステル基数の比が0.5~2.0である変性オレフィン系重合体

(B) 1分子当たりの水酸基の平均結合数が1個以上の水酸基含有重合体からなり、(A)成分のカルボン酸無水物基数に対する(B)成分の水酸基数の比が0.1~5である可逆架橋性オレフィン系重合体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)及び(B)成分

(A) 不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルとによって変性された変性オレフィン系重合体であって、1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数が1個以上で、かつ、該変性オレフィン系重合体中のカルボン酸無水物基数に対するカルボン酸エステル基数の比が0.5～2.0である変性オレフィン系重合体

(B) 1分子当たりの水酸基の平均結合数が1個以上の水酸基含有重合体からなり、(A)成分のカルボン酸無水物基数に対する(B)成分の水酸基数の比が0.1～5であることを特徴とする可逆架橋性オレフィン系重合体組成物。

【請求項2】 (A)成分の変性オレフィン系重合体が、エチレン-マレイン酸無水物-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体である請求項1に記載の可逆架橋性オレフィン系重合体組成物。

【請求項3】 (A)成分の変性オレフィン系重合体の1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数が1.5個以上で、かつ、(B)成分の水酸基含有重合体の1分子当たりの水酸基の平均結合数が1.5個以上である請求項1又は2に記載の可逆架橋性オレフィン系重合体組成物。

【請求項4】 (B)成分の水酸基含有重合体が、結晶化度30%以下のものである請求項1～3のいずれか1項に記載の可逆架橋性オレフィン系重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン系重合体組成物に関し、更に詳しくは、低温下での架橋の形成と高温下での架橋の解離を繰り返し得る、いわゆる熱可逆架橋性のオレフィン系重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン系樹脂は、成形性、機械的強度、透明性、耐薬品性等に優れ、押出成形、射出成形、中空成形、圧縮成形、回転成形等の各種成形法により溶融状態で所望の形状に賦形されて各種分野で汎用されており、又、耐熱性を付与し高温時の機械的強度等を改良すべく、有機過酸化物の配合、放射線の照射、或いはシラノール縮合反応の利用等により架橋処理を施した架橋体としても多用されている。一方、環境保護や省資源等の立場から、使用済の樹脂の再利用が益々要求される状況となっているが、この、架橋処理を施して架橋体とされた樹脂は、もはや熱可塑性を有さず溶融成形による再利用は不可能であって、この架橋体と熱可塑性の両立が強く求められている。

【0003】これに対して、低温下では架橋を形成し、高温下ではその架橋を解離させ熱可塑性を有せしめる方法としてのいくつかの従来技術に対して、特に架橋形成

反応速度と架橋解離反応速度が高く優れた熱可逆架橋性を有するオレフィン系樹脂組成物として、特開平6-57062号公報、及び同7-94029号公報には、不飽和カルボン酸無水物変性オレフィン系樹脂と、分子内に少なくとも2個の水酸基を有する多価アルコール化合物、例えば、エチレングリコール等のグリコール類、

1,4-ブタンジオール等のアルコール類、ソルビトール等の糖類、トリメチロールプロパン等のポリオキシアルキレン化合物類、ジグリセリンモノステアレート等のポリグリセリンアルキルエステル類、ソルビタンモノステアレート等のソルビタンアルキルエステル類、エチレン-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体等の分子内に複数個の水酸基を有する重合体等と、カルボン酸の金属塩等の反応促進剤とからなるオレフィン系樹脂組成物が開示されている。

【0004】この種の、カルボン酸無水物基と水酸基との反応に基づく熱可逆架橋性組成物においては、本発明者等の検討によると、基本的には、1分子のカルボン酸無水物基と1分子の水酸基が反応してカルボン酸モノエステルを生成する反応と、生成したカルボン酸モノエステル1分子と1分子の水酸基がさらに反応してカルボン酸ジエステルを生成する反応の二つの反応が起こり、前者のカルボン酸モノエステル生成反応は熱可逆性が良好であるが、後者のカルボン酸ジエステル生成反応は熱可逆性が不良であること、そして、更に、前述の従来技術においては、酸無水物基と有機カルボン酸金属塩との金属塩生成反応も同時に起こるため確かに初期の架橋度は高いが、その後の架橋の形成が著しく遅くなること、又、この金属塩生成反応は、高温においては解離し易く、またこの反応が起こることによってエステル生成反応が減少するために全体として耐熱性のある架橋の程度が低下してしまい、結果として組成物の耐熱性が劣ること、及び、多価アルコール化合物が過剰である場合には、組成物においてブリードアウトが生じ易いこと、等の問題があることが判明した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、前述の従来技術に関する検討結果を踏まえ、有機カルボン酸の金属塩を実質的に用いずに架橋形成反応速度と架橋解離反応速度に優れた熱可逆架橋性オレフィン系重合体組成物を得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達したものであって、従って、本発明は、架橋形成性と架橋解離性が高く優れた熱可逆架橋性を有すると共に、ブリードアウトのないオレフィン系重合体組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルとによって変性された特定のオレフィン系重合体に特定の水酸基含有重合体を特定量配合することによって前述の目的

を達成できることを見出し、本発明を完成したものであって、即ち、本発明は、下記の(A)及び(B)成分
(A) 不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルとによって変性された変性オレフィン系重合体であって、1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数が1個以上で、かつ、該変性オレフィン系重合体中のカルボン酸無水物基数に対するカルボン酸エステル基数の比が0.5~2.0である変性オレフィン系重合体

(B) 1分子当たりの水酸基の平均結合数が1個以上の水酸基含有重合体からなり、(A)成分のカルボン酸無水物基数に対する(B)成分の水酸基数の比が0.1~5である可逆架橋性オレフィン系重合体組成物、を要旨とする。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における(A)成分の不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルとによって変性された変性オレフィン系重合体としては、基本的には、 α -オレフィンとエチレン性不飽和カルボン酸無水物とエチレン性不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体、及び、 α -オレフィンとエチレン性不飽和カルボン酸無水物との二元共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸エステルによるグラフト体、 α -オレフィンとエチレン性不飽和カルボン酸エステルとの二元共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸無水物によるグラフト体、 α -オレフィン系重合体のエチレン性不飽和カルボン酸無水物とエチレン性不飽和カルボン酸エステルとによるグラフト体がある。

【0008】前者の三元共重合体における α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等が挙げられる。

【0009】又、エチレン性不飽和カルボン酸無水物としては、例えば、コハク酸2-オクテン-1-イル無水物、コハク酸2-ドデセン-1-イル無水物、コハク酸2-オクタデセン-1-イル無水物、マレイン酸無水物、2,3-ジメチルマレイン酸無水物、プロモマレイン酸無水物、ジクロロマレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、1-ブテン-3,4-ジカルボン酸無水物、1-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸無水物、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、exo-3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、endo-ビスシクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、ビスシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸無水物等が挙げられる。

【0010】又、エチレン性不飽和カルボン酸エステル

としては、炭素数1~20程度のアシル基のエステルが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、マレイン酸ジメチル等が挙げられる。尚、ここで、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタアクリル酸を言うものとする。

【0011】尚、前者の三元共重合体としては、前記 α -オレフィンと前記エチレン性不飽和カルボン酸無水物と前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体の他、さらに、(メタ)アクリル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸化合物、酢酸ビニル等のエチレン性不飽和エステル化合物、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミド化合物、スチレン、(メタ)アクリロニトリル等のその他のエチレン性不飽和化合物等を共重合した四元以上の多元共重合体であってもよい。これらの共重合体は、従来公知の、塊状、溶液、懸濁等の重合法により製造することができる。

【0012】又、後者のグラフト体における α -オレフィンとエチレン性不飽和カルボン酸無水物との二元共重合体、及び、 α -オレフィンとエチレン性不飽和カルボン酸エステルとの二元共重合体としては、前者の三元共重合体において挙げたと同様の α -オレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸無水物、及び、エチレン性不飽和カルボン酸エステルが挙げられ、又、後者のグラフト体における α -オレフィン系重合体としては、例えば、低密度・中密度・高密度ポリエチレン等(分岐状又は直鎖状)のエチレンの単独重合体、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の α -オレフィンとの共重合体、エチレンと、酢酸ビニル等のビニルエステル、(メタ)アクリル酸又はそれらのエステル等の他単量体との共重合体等のエチレン系樹脂、プロピレンの単独重合体、プロピレンと、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の α -オレフィンとの共重合体、プロピレンと、イソブレン、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,9-デカジエン等のジエン化合物等の他単量体との共重合体等のプロピレン系樹脂、その他ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1等の α -オレフィンの単独重合体や共重合体等が挙げられる。

【0013】又、グラフトされるエチレン性不飽和カルボン酸エステル、エチレン性不飽和カルボン酸無水物と

しては、前記三元共重合体において挙げたと同様のものが挙げられる。これらのグラフト体は、従来公知の、溶解混練、溶液、懸濁等のグラフト化法により製造することができる。

【0014】本発明における（Ａ）成分の前記変性オレフィン系重合体としては、エチレンと、マレイン酸無水物と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの三元共重合体、及び α -オレフィン系重合体の、マレイン酸無水物と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルとによるグラフト体が好ましく、特にエチレンと、マレイン酸無水物と、（メタ）アクリル酸メチル又はエチルとの三元共重合体が好ましい。

【0015】本発明において、（Ａ）成分としての前記変性オレフィン系重合体は、前記不飽和カルボン酸無水物単位の含有量が、０．１重量％以上、特に０．５重量％以上であるのが好ましく、変性オレフィン系重合体の数平均分子量とこの含有量との乗数に基づいて求められる、変性オレフィン系重合体１分子当たりのカルボン酸無水物基としての平均結合数が、１個以上であることが必須であり、１．５個以上であることが好ましい。ここで、この平均結合数が１個未満では、組成物としての架橋形成性が劣ることとなる。

【0016】又、本発明において、（Ａ）成分としての前記変性オレフィン系重合体は、前記不飽和カルボン酸無水物に由来するカルボン酸無水物基数に対する前記不飽和カルボン酸エステルに由来するカルボン酸エステル基数の比が０．５～２０であることが必須であり、０．５～１５であるのが好ましい。この比が前記範囲未満では組成物としての架橋解離性が劣り、一方、前記範囲超過では組成物としての架橋形成性が劣ることとなる。

【0017】尚、本発明における（Ａ）成分の変性オレフィン系重合体としては、１分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数、及び、カルボン酸無水物基数に対するカルボン酸エステル基数の比が、前記範囲を満足する限り、変性オレフィン系重合体を未変性オレフィン系重合体で希釈したものであってもよい。

【0018】本発明において、（Ａ）成分の前記不飽和カルボン酸無水物及び不飽和カルボン酸エステル変性オレフィン系重合体のカルボン酸無水物基と結合して架橋を形成せしめる（Ｂ）成分の水酸基含有重合体としては、例えば、エチレン-（メタ）アクリル酸２-ヒドロキシエチル共重合体、（メタ）アクリル酸２-ヒドロキシエチルグラフトポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物、ポリビニルアルコール、低分子量ポリオレフィンポリオール類、ポリアルキレンエーテルグリコール類、ポリオキシアルキレンポリオール類、水酸基末端ジエンポリマー及びその水素添加物或いはそのアジベート類、水酸基末端ポリカプロラクトン類等が挙げられ、これらは、数平均分子量が５００～１００００であるのが好ましい。中で、本発明においては、組成物への

柔軟性付与の面から、結晶化度が３０％以下のものが好ましく、具体的には、低分子量ポリオレフィンポリオール類、ポリアルキレンエーテルグリコール類、ポリオキシアルキレンポリオール類、水酸基末端ジエンポリマー及びその水素添加物等が好ましいものとして挙げられる。

【0019】本発明において、（Ｂ）成分の前記水酸基含有重合体は、水酸基含有重合体の数平均分子量と水酸基の含有量との乗数に基づいて求められる、水酸基含有重合体１分子当たりの水酸基の平均結合数が１個以上であることが必須であり、１．５個以上であることが好ましい。１分子当たりの水酸基が１個未満の場合は、組成物としての架橋形成性が劣ることとなる。

【0020】尚、本発明における（Ｂ）成分の水酸基含有重合体としては、１分子当たりの水酸基の平均結合数が前記範囲を満足する限り、水酸基を含有しない重合体で希釈したものであってもよい。

【0021】本発明の可逆架橋性オレフィン系重合体組成物における（Ａ）成分の前記変性オレフィン系重合体と（Ｂ）成分の前記水酸基含有重合体との組成比としては、（Ａ）成分のカルボン酸無水物基数に対する（Ｂ）成分の水酸基数の比が０．１～５であることが必須であり、０．１～３であることが好ましい。ここで、カルボン酸無水物基数に対する水酸基数の比が前記範囲未満では、組成物としての架橋形成性が劣ることとなり、一方、前記範囲超過では、組成物としての架橋解離性が劣ることとなり、又、ブリードアウト性も劣り、いずれの場合も本発明の目的を達成することができない。

【0022】本発明において「可逆架橋性」とは、架橋形成性、即ち架橋時の加熱変形率が３５％以下で、かつ架橋解離性、即ち架橋解離処理後の加熱変形率が６５％以上となる性質を言う。これらの値が上記の範囲を外れると、架橋の進行が遅くなったり、或は一旦架橋した後は、その解離が起きにくくなったりする等の問題が生じる。架橋形成性のより好ましい範囲は３０％以下、更に好ましい範囲は２０％以下であり、架橋解離性のより好ましい範囲は８０％以上、更に好ましい範囲は９０％以上である。

【0023】本発明の可逆架橋性オレフィン系重合体組成物は、基本的には前記（Ａ）成分と（Ｂ）成分からなるが、本発明の効果を損なわない範囲で、前記（Ａ）、（Ｂ）成分以外の成分を含有していてもよく、具体的には、例えば、通常用いられる各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、造核剤、中和剤、滑剤、プロッキング防止剤、分散剤、流動性改良剤、離型剤、難燃剤、着色剤、充填剤等を添加することができる。一方、例えばカルボン酸の金属塩のような従来「反応促進剤」として用いられていたものは、前述の通り、本発明の組成物においては可逆架橋を阻害する傾向となるので、添加しない方がよい。

【0024】本発明の可逆架橋性オレフィン系重合体組成物は、前記(A)成分と(B)成分を必須成分とし、その他の任意成分を加えて、各成分をヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダー等により均一に混合した後、一軸又は多軸押出機、ロール、バンパリーミキサー、ニーダー、ブラベンダー等により熔融混練する方法、或いは、一軸又は多軸押出機を用い、(A)成分又は(A)成分とその他の任意成分を押出機入口より供給し、(B)成分とその他の任意成分又は(B)成分を押出機途中から供給して熔融混練する方法等により調整することができる。

【0025】以上による本発明の可逆架橋性オレフィン系重合体組成物は、熱可塑性樹脂において通常用いられる成形法、即ち、射出形成、押出形成、中空形成、圧縮形成、回転形成等の各種成形法により熔融状態で所望の形状に賦形して可逆架橋成形体を得ることができ、また、使用済成形体の再利用時等においても、同様の成形法により熔融状態で所望の形状に再度賦形して架橋成形体とすることができる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例で用いた(A)成分の変性オレフィン系重合体、

(B)成分の水酸基含有重合体、及びカルボン酸の金属塩((C)成分)は、以下に示すものである。

【0027】(A)成分

A-1; エチレン-マレイン酸無水物-アクリル酸エチル三元共重合体(赤外吸収スペクトルにより測定したマレイン酸無水物単位含有量2.5重量%、アクリル酸エチル単位含有量12.5重量%、カルボン酸無水物基数に対するカルボン酸エステル基数の比4.9、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量19800、数平均分子量とマレイン酸無水物単位含有量の乗数に基づいて求めた変性オレフィン系重合体1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数5.0個、住友化学工業社製「ボンダイントX8030」)

【0028】A-2; エチレン-マレイン酸無水物-アクリル酸エチル三元共重合体(赤外吸収スペクトルにより測定したマレイン酸無水物単位含有量2.4重量%、アクリル酸エチル単位含有量7.5重量%、カルボン酸無水物基数に対するカルボン酸エステル基数の比3.

1、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量19300、数平均分子量とマレイン酸無水物単位含有量の乗数に基づいて求めた変性オレフィン系重合体1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数4.7個、住友化学工業社製「ボンダイントX4110」)

【0029】A-3; エチレン-マレイン酸無水物-アクリル酸エチル三元共重合体(赤外吸収スペクトルによ

り測定したマレイン酸無水物単位含有量1.5重量%、アクリル酸エチル単位含有量4.2重量%、カルボン酸無水物基数に対するカルボン酸エステル基数の比2.

7、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量20000、数平均分子量とマレイン酸無水物単位含有量の乗数に基づいて求めた変性オレフィン系重合体1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数3.1個、住友化学工業社製「ボンダイントX8000」)

10 【0030】A-4; エチレン-マレイン酸無水物-アクリル酸エチル三元共重合体(赤外吸収スペクトルにより測定したマレイン酸無水物単位含有量2.0重量%、アクリル酸エチル単位含有量24.0重量%、カルボン酸無水物基数に対するカルボン酸エステル基数の比1

1.8、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量15300、数平均分子量とマレイン酸無水物単位含有量の乗数に基づいて求めた変性オレフィン系重合体1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数3.1個、住友化学工業社製「ボンダイントX8140」)

20 【0031】A-5; エチレン-ブテン-1共重合体(メルトフローレート9g/10分、密度0.925g/cm³、日本ポリケム(株)製「Z-50MG」)20重量部、エチレン-ブテン-1共重合体(メルトフローレート18g/10分、密度0.890g/cm³、三井化学社製「タフマーA200090」)80重量部の合計100重量部に対し、マレイン酸無水物1.0重量部、アクリル酸ステアシル5.0重量部、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン0.1重量部を添加してヘンシェルミキサーにて均一に混合後、二軸押出機((株)池貝製、PCM-30、D=30mm、L/D=32)にて熔融グラフト反応を行い、エチレン-ブテン-1共重合体のマレイン酸無水物とアクリル酸ステアシルとによる変性オレフィン系重合体を得た。尚、押出機はC₁:150℃、C₂:190℃、C₃~D:230℃、Ns:200rpm、Q:10kg/Hrの条件にて運転した。得られた変性オレフィン系重合体は、メルトフローレート13g/10分、再沈精製処理を行い未グラフト物を除いた

40 後に赤外吸収スペクトルにより測定したマレイン酸無水物単位含有量0.8重量%、アクリル酸ステアシル単位含有量2.0重量%、カルボン酸無水物基数に対するカルボン酸エステル基数の比0.76、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量53000、数平均分子量とマレイン酸無水物単位含有量の乗数に基づいて求めた変性オレフィン系重合体1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数4.3個であった。

【0032】A-6(比較例用); エチレン-マレイン酸無水物-アクリル酸エチル三元共重合体(赤外吸収ス

ベクトルにより測定したマレイン酸無水物単位含有量 0.8 重量%、アクリル酸エチル単位含有量 30.0 重量%、カルボン酸無水物基数に対するカルボン酸エステル基数の比 36.7、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量 18700、数平均分子量とマレイン酸無水物単位含有量の乗数に基づいて求めた変性オレフィン系重合体 1 分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数 1.5 個、住友化学工業社製「ボンタイン AX8390」)

【0033】A-7 (比較例用)；エチレン-ブテン-1 共重合体 (メルトフローレート 9 g/10 分、密度 0.925 g/cm³、日本ポリケム (株) 製「Z-50MG」) 100 重量部、マレイン酸無水物 1.0 重量部、2,5-ジメチル-2,5-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) ヘキサノール 0.06 重量部をヘンシェルミキサーにて均一に混合後、二軸押出機 ((株) 池貝製、PCM-30、D=30 mm、L/D=32) にて溶融グラフトを行い、エチレン-ブテン-1 共重合体のマレイン酸無水物による変性オレフィン系重合体を得た。尚、押出機は C₁: 150℃、C₂: 190℃、C₃~D: 230℃、Ns: 200 rpm、Q: 10 kg/Hr の条件にて運転した。得られた変性オレフィン系重合体は、メルトフローレート 2.0 g/10 分、再沈精製処理を行い未グラフト物を除いた後に赤外吸収スペクトルにより測定したマレイン酸無水物単位含有量 0.8 重量%、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量 26000、数平均分子量とマレイン酸無水物単位含有量の乗数に基づいて求めた変性オレフィン系重合体 1 分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数 2.1 個であった。

【0034】(B) 成分

B-1；水酸基末端ポリブタジエンの水素添加物 (水酸基含有量 2.0 重量%、数平均分子量 1000、数平均分子量と水酸基含有量の乗数に基づいて求めた水酸基含有重合体 1 分子当たりの水酸基の平均結合数 1.6 個、結晶化度 0%、日本曹達社製「ニッソー PB GI-1000」)

B-2；水酸基末端ポリブタジエンの水素添加物 (水酸基含有量 1.5 重量%、数平均分子量 2000、数平均分子量と水酸基含有量の乗数に基づいて求めた水酸基含有重合体 1 分子当たりの水酸基の平均結合数 1.7 個、結晶化度 0%、日本曹達社製「ニッソー PB GI-2000」)

【0035】B-3；水酸基末端ポリブタジエンの水素添加物 (水酸基含有量 0.9 重量%、数平均分子量 3000、数平均分子量と水酸基含有量の乗数に基づいて求めた水酸基含有重合体 1 分子当たりの水酸基の平均結合数 1.6 個、結晶化度 0%、日本曹達社製「ニッソー PB GI-3000」)

B-4；低分子量ポリオレフィンポリオール (水酸基含

有量 1.4 重量%、数平均分子量 2000、数平均分子量と水酸基含有量の乗数に基づいて求めた水酸基含有重合体 1 分子当たりの水酸基の平均結合数 1.7 個、結晶化度 0%、三菱化学社製「ポリテール HA」)

【0036】B-5；メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルグラフトエチレン-ブテン-1 共重合体 (赤外線吸収スペクトルにより測定したメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル単位含有量 0.8 重量%、数平均分子量 20500、数平均分子量とメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル単位含有量の乗数に基づいて求めた水酸基含有重合体 1 分子当たりの水酸基の平均結合数 1.3 個、結晶化度 65.6%)

B-6 (比較例用)；ポリブタジエンの水素添加物 (水酸基含有量 0 重量%、数平均分子量 1000、結晶化度 0%、日本曹達社製「ニッソー PB BI-1000」)

【0037】(C) 成分 (比較例用：カルボン酸金属塩類)

C-1；ジラウリン酸シブチル錫

20 C-2；酢酸亜鉛二水和物

C-3；酢酸セリウム (III)-水和物

C-4；ステアリン酸カルシウム

【0038】<実施例 1~9、比較例 1~9> (A) 成分及び (B) 成分、更には (C) 成分としてそれぞれ表 1 に示すものを表 1 に示す組成割合で用い、ブラベンダープラストミル (東洋精機社製) により、180℃、50 rpm で 10 分間溶融混練し、オレフィン系重合体組成物を調製した。得られた組成物について、以下の方法で、架橋形成性、架橋解離性、柔軟性、及びブリードアウト性を評価し、結果を表 1 に示した。

【0039】<実施例 10> (A) 成分及び (B) 成分としてそれぞれ表 1 に示すものを表 1 に示す組成割合で用い、二軸混練機 (日本製鋼所社製「TEX-30」) にて先ず (A) 成分をシリンダー温度 200℃、スクリー回転数 200 rpm にて溶融混練し、混練機途中から (B) 成分を投入して両者を溶融混練することにより、オレフィン系重合体組成物を調製した。得られた組成物について、以下の方法で、架橋形成性、架橋解離性、柔軟性、及びブリードアウト性を評価し、結果を表 1 に示した。

【0040】架橋形成性

230℃で、5 分間予熱した後、100 kg/cm² の加圧下で 5 分間加熱し、120 kg/cm² の加圧下で冷却することにより作製した厚さ 1 mm のプレス成形試験片を、80℃で 24 時間加熱処理して架橋させた後、JIS C3005 (加熱変形) に準拠して、140℃、1 kgf の条件で加熱変形率を測定した。

【0041】架橋解離性

230℃で、5 分間余熱した後、100 kg/cm² の加圧下で 5 分間加熱し、120 kg/cm² の加圧下で

冷却することにより作製した厚さ1mmのプレス成形試験片を、80℃で24時間加熱処理して架橋させた後、再度、230℃で、5分間予熱した後、100kg/cm²の加圧下で5分間加熱し、120kg/cm²の加圧下で冷却した後、JIS C3005（加熱変形）に準拠して、140℃、1kgfの条件で加熱変形率を測定した。

【0042】柔軟性

JIS K6301に準拠してA硬度を測定した。

ブリードアウト性

230℃で、5分間予熱した後、100kg/cm²の加圧下で5分間加熱し、120kg/cm²の加圧下で*

* 冷却することにより作製した厚さ1mmのプレス成形試験片を、80℃で24時間加熱処理して架橋させ、23℃で96時間放置した後、その表面に清浄なCaF₂板を23℃にて100g/cm²の圧力で5分間押圧し、そのCaF₂板について赤外線吸収スペクトルを測定し、メチレン基のC-H非対称伸縮振動ピークが現れる2920cm⁻¹の吸光度A₂₉₂₀を求め（予めバックグラウンドとして測定したCaF₂板の赤外線吸収スペクトルとの差）、これをブリードアウト量と見做した。

10 【0043】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
重合体組成物 (A) 成分										
・種類 A-1 (重量%)	83.9	78.9	72.3	74.4	39.9	84.4	90.0	88.8	93.5	90.0
A-2 (重量%)										
A-3 (重量%)										
A-4 (重量%)										
A-5 (重量%)										
A-6 (重量%)										
A-7 (重量%)										
・メチレン基/メチン酸無水物基	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	3.1	2.7	11.8	0.76	4.9
(B) 成分										
・種類 B-1 (重量%)	16.1	21.1	27.7	25.6	60.1	15.6	10.0	13.2	6.5	10.0
B-2 (重量%)										
B-3 (重量%)										
B-4 (重量%)										
B-5 (重量%)										
B-6 (重量%)										
・結晶化度 (%)	0	0	0	0	65.6	0	0	0	0	0
水酸基数/カルボン酸無水物基	1.00	1.00	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00	1.00	0.83
(C) 成分										
・種類 C-1 (重量%)										
C-2 (重量%)										
C-3 (重量%)										
C-4 (重量%)										
組成物及び成形体物性										
・架橋形成性 (加熱変形率%)	8.1	11.0	17.3	18.9	18.5	7.8	21.4	29.5	23.8	12.8
・架橋解離性 (加熱変形率%)	63.5	91.2	89.1	98.7	97.0	83.9	98.6	89.9	84.2	98.9
・架橋性 (A硬度)	86	84	83	84	95	93	93	78	86	88
・70-PTT性 (A ₂₉₂₀)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

【0044】

【表2】

表1 (続き)

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
重合体組成物 (A) 成分									
・種類 A-1 (重量%)	99.0	99.1	46.6			83.9	83.9	83.9	83.9
A-2 (重量%)									
A-3 (重量%)									
A-4 (重量%)									
A-5 (重量%)					94.2				
A-6 (重量%)					36.7				
A-7 (重量%)				94.2					
・水酸基数/ビニル/炭素水物基数	4.9	4.9	4.9	0	36.7	4.9	4.9	4.9	4.9
(B) 成分									
・種類 B-1 (重量%)		0.9	53.4	5.8	5.8	16.1	16.1	16.1	16.1
B-2 (重量%)									
B-3 (重量%)									
B-4 (重量%)									
B-5 (重量%)									
B-6 (重量%)	10.0								
・結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
水酸基数/ビニル/炭素水物基数	0	0.05	6.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
(C) 成分									
・種類 C-1 (重量%)						0.16			
C-2 (重量%)							0.06		
C-3 (重量%)								0.08	
C-4 (重量%)									2.00
組成物及び成形体物性									
・架橋形成性 (加熱変形率%)	99.7	99.7	72.0	5.7	99.9	95.1	38.3	33.1	43.8
・架橋解離性 (加熱変形率%)	99.8	99.8	98.1	6.7	99.9	58.6	56.8	62.4	75.0
・柔軟性 (A硬度)	88	94	79	98	68	86	86	86	86
・ゲル付着性 (A _{90%})	0.05	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00

【0045】

【発明の効果】本発明は、架橋形成性と架橋解離性が良好で、優れた熱可逆架橋性を有すると共に、ブリードアウトのない可逆架橋性オレフィン系重合体組成物を提供することができる。従って、本発明の可逆架橋性オレフィン系重合体組成物は、熱可塑性樹脂において通常用い

られる成型法により溶融状態で所望の形状に賦形して可逆架橋成形体とすることができ、また、使用済み可逆架橋成形体の再利用時等においても、同様の成型法により溶融状態で所望の形状に再度賦形することにより再度可逆架橋成形体を得ることができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.